

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-127294  
(P2002-127294A)

(43) 公開日 平成14年5月8日 (2002.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0
C 2 3 C 16/42		C 2 3 C 16/42	4 K 0 3 0
16/56		16/56	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-319785(P2000-319785)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000.10.19)

(71) 出願人 000007897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 駒田 実

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

最終頁に続く

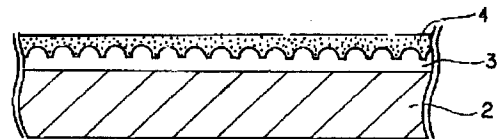
(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム、及びこれを用いた積層材

(57) 【要約】

【課題】 極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルム、およびこれを用いた積層材を提供することを目的とする。

【解決手段】 基材と、当該基材の両面または片面にプラズマCVD法により形成された酸化ケイ素膜と、当該酸化ケイ素膜の表面を覆う樹脂硬化膜と、を有するガスバリアフィルムにおいて、前記樹脂硬化膜と接する酸化ケイ素膜の表面を、ガスバリア性に乏しい部分を除去するための除去処理をしたことにより生じた微細な凹凸が形成されてた構造とする。

1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、当該基材の両面または片面にプラズマCVD法により形成された酸化ケイ素膜と、当該酸化ケイ素膜の表面を覆う樹脂硬化膜と、を有するガスバリアフィルムであって、

前記樹脂硬化膜と接する酸化ケイ素膜の表面には、ガスバリア性に乏しい部分を除去するための除去処理をしたことにより生じた微細な凹凸が形成されていることを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項2】 前記除去処理が、強酸または強アルカリによる除去処理であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリアフィルム。

【請求項3】 前記除去処理が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液、またはこれらの混合溶液による除去処理であることを特徴とする請求項2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項4】 前記樹脂硬化膜は、エチレンービニルアルコール共重合体を主成分とし、さらに、少なくとも金属アルコキシド化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルム。

【請求項5】 前記エチレンービニルアルコール共重合体が、エチレン含有率25～50モル%であることを特徴とする請求項4に記載のガスバリアフィルム。

【請求項6】 前記金属アルコキシド化合物が、アルコキシシラン化合物であることを特徴とする請求項4または請求項5に記載のガスバリアフィルム。

【請求項7】 前記樹脂硬化膜が、硬化触媒を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルム。

【請求項8】 前記樹脂硬化膜が、シランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルム。

【請求項9】 少なくとも、前記請求項1乃至請求項8のいずれかの請求項に記載するガスバリアフィルムと、当該ガスバリアフィルムにおける樹脂硬化膜の表面に設けられたヒートシール層とが積層されてなることを特徴とする積層材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は食品や医薬品等の包装材料や電子デバイスのパッケージ材料等として用いられるガスバリアフィルム、およびこれを用いた積層材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガスバリアフィルムは、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられたり、液晶表示パネルやEL表示パネル等に形成されている素子が、水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるため

に、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。また、近年においては、従来ガラス等を用いていた部分にフレキシブル性を持たせる等の理由から、ガスバリアフィルムが用いられる場合もある。

【0003】このようなガスバリアフィルムは、プラスチックフィルムを基材として、その片面または両面にガスバリア層を形成する構成をとるのが一般的である。そして、当該ガスバリアフィルムは、CVD法、PVD法、スパッタリング法等の様々な方法で形成されているが、何れの方法を用いた場合であっても、従来のガスバリアフィルムは、 $2\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の酸素透過率(OTR)や、 $2\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気透過率(WVTR)を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【0004】ここで、酸化ケイ素膜などの無機酸化物薄膜をバリア膜として用いる場合における当該バリア膜のバリア性(ガス透過率及び水蒸気透過率)を向上させるための方法として、本願出願人は、前記の無機酸化物薄膜と、エチレンービニルアルコール共重合体を主成分とする樹脂硬化膜とを組み合わせたバリア性フィルムを開発した(特開2000-62078公報により開示している)。

【0005】しかしながら、本願出願人が開示した前記バリア性フィルムであっても、その性能は、酸素透過率が $0.5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であり、水蒸気透過率も $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度であった。この性能は、従来のガスバリアフィルムのそれと比べると、充分優れた性能であると言えるが、近年のコンピュータの普及に伴い、精密な電子デバイス等のパッケージ材料としてバリア性フィルムを用いる際には、更なるバリア性が要求される場合がでてきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした事情に鑑みなされたものであり、従来のそれと比して、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルム、及びこれを用いた積層材を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、請求項1において、基材と、当該基材の両面または片面にプラズマCVD法により形成された酸化ケイ素膜と、当該酸化ケイ素膜の表面を覆う樹脂硬化膜と、を有するガスバリアフィルムであって、前記樹脂硬化膜と接する酸化ケイ素膜の表面には、ガスバリア性に乏しい部分を除去するための除去処理をしたことにより生じた微細な凹凸が形成されていることを特徴とするガスバリアフィルムを提供する。

【0008】プラズマCVD法によって、基材上に形成された酸化ケイ素膜の表面には、結晶性が高くガスバリア性に優れた部分(グレイン)と、結晶性が弱くガスバリア性に乏しい部分(バウンダリー)とが存在してい

る。本発明のガスバリアフィルムにおいては、前記ガスバリア性に乏しい部分（バウンダリー）を除去するための除去処理が施されており、その結果、当該酸化ケイ素膜の表面には、前記ガスバリア性に優れた部分（グレン）のみが存在する微細な凹凸が形成された状態となっている。

【0009】そして、本発明によれば、このような微細な凹凸が形成された酸化ケイ素膜と樹脂硬化膜とを組み合わせることにより、酸化ケイ素膜表面の凹部、つまり従来の酸化ケイ素膜においてはバリア性に乏しい（バリア性に寄与しない）部分を、バリア性を有する樹脂硬化膜で埋めることができ、全体として優れたガスバリア性を有するフィルムを形成することが可能となる。

【0010】前記請求項1に記載の発明においては、請求項2に記載するように、前記除去処理が、強酸または強アルカリによる除去処理であることが好ましい。

【0011】プラズマCVD法により形成された酸化ケイ素膜表面に存在するバリア性に乏しい部分（バウンダリー）は、強酸または強アルカリにより、容易に溶解、除去することが可能だからである。

【0012】また、前記請求項2に記載の発明においては、請求項3に記載するように、前記除去処理が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液、またはこれらの混合溶液による除去処理であることが特に好ましい。

【0013】フッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液は、いずれも強酸の一種であり、また、これらは比較的容易に入手でき、安価である等の理由からである。

【0014】前記請求項1乃至請求項3のいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項4に記載するように、前記樹脂硬化膜は、エチレンービニルアルコール共重合体を主成分とし、さらに、少なくとも金属アルコキシド化合物を含有することが好ましい。

【0015】上記のような樹脂硬化膜は、酸化ケイ素膜との密着性が良好であり、またバリア性にも優れているからである。

【0016】前記請求項4に記載の発明においては、請求項5に記載するように、前記エチレンービニルアルコール共重合体が、エチレン含有率25～50モル%であることが好ましい。

【0017】エチレンービニルアルコール共重合体が上記の範囲内であれば、バリア性に優れ、柔軟性も有する樹脂硬化膜とすることができるからである。

【0018】前記請求項4または請求項5に記載の発明においては、請求項6に記載するように、前記金属アルコキシド化合物が、アルコキシシラン化合物であることが好ましい。

【0019】アルコキシシラン化合物を用いることにより、樹脂硬化膜の架橋構造をより強固のものとすることができ、また当該化合物は市販されており容易に入手することが可能だからである。

【0020】前記請求項1乃至請求項6のいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項7に記載するように、前記樹脂硬化膜が、硬化触媒を含有することが好ましい。

【0021】また、前記請求項1乃至請求項7のいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項8に記載するように、前記樹脂硬化膜が、シランカップリング剤を含有することが好ましい。

【0022】樹脂硬化膜に硬化触媒やシランカップリング剤を含有することにより、当該層の形成時間を短縮することができ、層の構造を強固にすることができ、さらに当該硬化触媒やシランカップリング剤は、層のバリア性に影響を与えることもないため好適に用いることができる。

【0023】さらに、本発明は、請求項9に記載するように、少なくとも、前記請求項1乃至請求項8のいずれかの請求項に記載するガスバリアフィルムと、当該ガスバリアフィルムにおける樹脂硬化膜の表面に設けられたヒートシール層とが積層されてなることを特徴とする積層材を提供する。

【0024】前述してきた本発明のガスバリアフィルムの表面（基材と反対側の面）にヒートシール層等を積層することによって積層材を形成することにより、食品や電子部品等の包装材料として好適に用いることができるからである。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に、まず本発明のガスバリアフィルムについて図面を用いて具体的に説明する。

【0026】図1は、本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。図1に示すように、本発明のガスバリアフィルム1は、基材2と、当該基材2の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜3と、当該酸化ケイ素膜3の表面を覆う樹脂硬化膜4とから構成されている。

【0027】以下に、[1]酸化ケイ素膜、[2]樹脂硬化膜[3]基材、について、それぞれ詳細に説明する。

【0028】[1]酸化ケイ素膜

まず、本発明のガスバリアフィルム1を構成する酸化ケイ素膜3について説明する。

【0029】本発明のガスバリアフィルム1における酸化ケイ素膜3は、プラズマCVD法によって基材2の両面または片面に形成されており、当該酸化ケイ素膜3の表面（基材と接している面と反対側の面）は、ガスバリア性に乏しい部分を除去するための除去処理により生じた微細な凹凸が形成されていることを特徴としている。

【0030】まず、酸化ケイ素膜3の表面に形成された凹凸について説明する。

【0031】当該凹凸は、プラズマCVD法により形成された酸化ケイ素膜の表面に除去処理をすることにより

形成されるものである。プラズマCVD法により酸化ケイ素膜を形成した場合、当該酸化ケイ素膜の表面には、ケイ素原子(Si)と酸素原子(O)との結晶性が高い部分(グレイン)と、逆に結晶性が低い部分(バウンダリー)とが存在する。前記結晶性が高い部分(グレイン)は、ガスバリア性に優れた部分であり、また前記結晶性が低い部分(バウンダリー)は、ガスバリア性に乏しい部分である。

【0032】そして、前記結晶性が低い部分(バウンダリー)を除去処理により除去することにより、逆に当該除去処理によっても除去されない部分、つまり結晶性が高い部分(グレイン)のみが酸化ケイ素膜表面に残存し、その結果、当該酸化ケイ素膜に凹凸が形成されるのである。

【0033】このように、酸化ケイ素膜の表面に凹凸を設けることにより、つまり、結晶性が低くガスバリア性に乏しい部分を除去することにより、当該酸化ケイ素膜の表面を覆うように設けられる樹脂硬化膜4が、酸化ケイ素膜表面の凹部に詰まった構造をとることができ、これにより、ガスバリアフィルム1は、全体として優れたガスバリア性を発揮することが可能となる。

【0034】ここで、通常プラズマCVD法により酸化ケイ素膜を形成した場合(バウンダリーを除去しない場合)には、当該膜の表面は平滑な状態となっている。本発明において微細な凹凸とは、この平滑な膜表面に除去処理をしてバウンダリーを除去することにより形成された凹凸のことをいい、プラズマCVD法により形成し、除去処理をしないで形成される平滑な表面の凹凸の高低差は、通常2~3 nmであるので、本発明における微細な凹凸はこれ以上であればよい。さらには、当該凹凸の高低差は5~60 nmの凹凸が形成されていることが好ましく、5~40 nmが最も好ましい。

【0035】前記範囲の凹凸が形成されていれば、結晶性が低くバリア性に寄与しない部分(バウンダリー)は、十分に除去されていると考えることができるからである。

【0036】本発明における酸化ケイ素膜3は、前述したようにプラズマCVD法により形成されるものである。プラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温(およそ10~150℃程度の範囲)で酸化ケイ素膜を形成できるので、高分子フィルム等のプラスチック基材上への形成に好ましく適用される。また、プラズマCVD法は、一定圧力の原料ガスを放電させてプラズマ状態にし、そのプラズマ中で生成された活性粒子によって基材表面での化学反応を促進して形成する方法であり、原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力等によって得られる膜の種類や物性(膜質)を制御できるという利点がある。さらに、プラズマCVD法で酸化ケイ素膜を成膜すると、当該酸化ケイ素膜と基材とがその界面で化学結合するので、その両者間

の密着を十分に高くすることができる。

【0037】本発明のように酸化ケイ素膜をプラズマCVD法により形成する場合には、プラズマCVD装置の反応室内に、有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波から高周波の範囲内での一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスとが反応することによって、酸化ケイ素膜が基材上に形成される。使用されるプラズマCVD装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマCVD装置を用いることができる。

【0038】酸化ケイ素膜を形成する際の混合ガスとしては、(I)ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン(TMOS)、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、またはヘキサメチルジシラザン等の有機ケイ素化合物ガスと、酸素ガスとを混合したものや、(II)シラン系ガスと、酸素ガスまたは酸化物ガスとを混合したもの、例えば、 $\text{SiH}_4$ ガスに、 $\text{N}_2\text{O}$ ガス、NOガス、COガス、 $\text{CO}_2$ ガス、 $\text{O}_2$ ガス、Arガス等を混合させたガスを好ましく用いることができる。

【0039】なお、上述のように成膜された膜中には、原料となる混合ガス由来の成分、例えば有機ケイ素化合物ガスを使用する場合には炭素原子等、が含まれることがある。

【0040】こうして形成される酸化ケイ素膜は、後述の除去処理を考慮して成膜条件が設定され、その膜質が制御される。なお、通常、その厚さは、5~200 nmの範囲で形成されることが好ましい。厚さが5 nm未満では、基材の表面を被覆する十分な膜が形成されないことがある。一方、厚さが200 nmを超えても特に問題とはならないが、生産効率を考慮すると200 nm以下が好ましい。

【0041】次に前述してきた酸化ケイ素膜の表面に対して行う除去処理について説明する。

【0042】本発明における除去処理とは、前述した通り、酸化ケイ素膜の表面において、結晶性の低い部分(バウンダリー)、言い換えるとガスバリア性に乏しい部分を除去して、当該表面に凹凸を生じせしめる処理のことである。

【0043】したがって、本発明における除去処理は、前記の目的を達成し得る処理であればいかなる処理であってもよく、例えば、化学的処理方法であっても、物理的処理であってもよい。

【0044】中でも前記化学的処理としては、強酸、強アルカリを用いることが好ましく、中でも、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム水溶液、またはこれらの混

合溶液を用いることが特に好ましい。酸化ケイ素膜の表面において、除去すべき部分（結晶性が低く、ガスバリア性に乏しい部分）は強酸、強アルカリに溶解する性質を有しているため、これらの溶液により容易に溶解除去することが可能だからである。

【0045】前記フッ化水素酸を用いて除去処理を行う場合における、当該溶液の濃度は、本発明においては特に限定されるものではなく、酸化ケイ素膜の膜質により任意に決定することができる。例えば、テトラメトキシシランを原料としてプラズマCVD法により酸化ケイ素膜を形成した場合においては、除去処理に用いるフッ化水素酸の濃度は0.5mol/l（30秒の除去処理の場合）程度である。

【0046】また、前記物理的処理としては、超音波を用いることができる。当該除去処理により除去すべき部分は結晶性が低い部分であるため、超音波による振動によって結晶状態を物理的に破壊することができるからである。

【0047】さらには、前記化学的処理（例えば、フッ化水素酸）と物理的処理（例えば、超音波）とを組み合わせることも可能である。前記溶液による溶解除去を超音波によって補うことができるからである。

#### 【0048】〔2〕樹脂硬化膜

次に、本発明のガスバリアフィルム1を構成する樹脂硬化膜について説明する。

【0049】本発明のガスバリアフィルム1を構成する樹脂硬化膜4としては、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体の1種ないしそれ以上をビニルの主成分とし、これに、少なくとも、金属アルコキシド化合物の1種ないしそれ以上を添加し、更に、必要ならば、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤等で十分に混練してなる溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等からなる樹脂組成物を調整し、または、該樹脂組成物を使用し、例えば、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスロールコート法、スクイズロールコート法、リバースロールコート法、カーテンフローコート法、その他等のコーティング法により、コーティング量、例えば、0.1g/m<sup>2</sup>～10g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）位、好ましくは、0.5g/m<sup>2</sup>～5g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）位になるようにコーティングし、次いで、加熱乾燥、更には、エージング処理等を施すことにより、本発明における樹脂硬化膜4を形成することができる。

【0050】上記において、上記の樹脂組成物としては、エチレンービニルアルコール共重合体、金属アルコキシド化合物等を溶解または混練し、更に、これらを硬化させることから、アルコールー水系溶液等を使用して調整した樹脂組成物を使用することが好ましく、さら

に、上記のアルコール成分としては、例えば、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチルアルコール、メチルアルコール等を使用することができ、また、上記のアルコールー水系溶液において、アルコールと水との配合割合としては、例えば、アルコール、50～70重量部に対し水、50～30重量部の割合で配合してアルコールー水系溶液を調整することが望ましい。

【0051】また、上記において、エチレンービニルアルコール共重合体としては、例えば、酢酸ビニルの含有率が約79～92wt%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を完全ケン化したエチレン含有率25～50mol%のエチレンービニルアルコール共重合体を使用することができる。上記のエチレンービニルアルコール共重合体は、高いガスバリア性を有し、更に、保香性、透明性等に優れているものである。上記において、エチレン含有率が、50mol%以上のものは、ガスバリア性が急激に低下し、また、透明性も悪くなることから好ましくなく、また、25mol%以下のものは、その薄膜がもろくなり、また、高湿度下においてガスバリア性が低下して好ましくないものである。

【0052】また、金属アルコキシド化合物としては、例えば、アルコキシシラン化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、チタニウムアルコキシド化合物、その他等を使用することができる。具体的には、例えば、テトラメトキシシラン[Si(O-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、テトラエトキシシラン[Si(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、テトライソプロポキシシラン[Si(O-i so-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]、テトラブトキシシラン[Si(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]、ジメチルジメトキシシラン[(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(O-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、トリメトキシメチルシラン[H<sub>3</sub>C Si(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、ジメチルジエトキシシラン[(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]等のアルコキシシラン化合物、テトラメトキシジルコニウム[Zr(O-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、テトラエトキシジルコニウム[Zr(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、テトライソプロポキシジルコニウム[Zr(O-i so-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]、テトラブトキシジルコニウム[Zr(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]等のジルコニウムアルコキシド化合物、テトラメトキシチタニウム[Ti(O-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、テトラエトキシチタニウム[Ti(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、テトライソプロポキシチタニウム[Ti(O-i so-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]、テトラブトキシチタニウム[Ti(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]等のチタニウムアルコキシド化合物等を挙げることができる。上記の金属アルコキシド化合物としては、その取扱性、硬化反応性、経済性、その他等の点から、特に、アルコキシシラン化合物を使用することが好ましいものである。本発明にかかる樹脂組成物において、上記のエチレンービニルアルコール共重合体と上記の金属アルコキシド化合物との配合割合としては、金属アルコキシド化合物10重量部に対しエチレンービニル

アルコール共重合体0.1~20重量部位の配合割合が好ましいものである。

【0053】次に、上記の本発明にかかる樹脂組成物においては、二元反応性を有するシランカップリング剤を架橋剤等として添加することができる。上記のシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリシロキシ（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルシリコーンの1種ないしそれ以上を使用することができる。その使用量としては、微量添加するだけでよい。

【0054】また、上記の本発明にかかる樹脂組成物においては、上記のエチレン-ビニルアルコール共重合体、金属アルコキシド化合物、シランカップリング剤等を個々に、あるいは、相互に反応させて硬化させる硬化触媒を添加することができる。上記の硬化触媒としては、例えば、水に実質的に不溶であり、かつ、有機溶媒に可溶な第三アミン類、例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン等、また、酸類として、例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸、酢酸、酒石酸等の有機酸等を使用することができる。その使用量としては、微量添加することで充分である。

【0055】ところで、本発明において、上記のエチレン-ビニルアルコール共重合体をビヒクルの主成分とし、これに、少なくとも、上記の金属アルコキシド化合物を添加し、更に、シランカップリング剤、硬化触媒等を添加し、更に、必要ならば、その他の添加剤を任意に添加し、アルコール-水系溶剤、希釈剤等で十分に混練してなる樹脂組成物を調整し、これを通常のコーティング法でコーティングし、次いで、加熱乾燥、更には、エージング処理等を施すことにより、樹脂硬化膜を形成することができる。

【0056】上記の樹脂硬化膜は、酸素ガス、水蒸気ガス等に対するバリア性に優れ、更に、透明性、耐熱性、耐熱水性、その他等にも優れ、更にまた、酸化ケイ素膜に対する密着性に優れているものである。本発明において、その反応機構は、定かではないが、まず、金属アルコキシド化合物が、水等により加水分解して水酸基（例、シラノール基）を生成し、更に、シランカップリング剤も同様に加水分解して水酸基（例、シラノール

基）等を生成し、次いで、これらの水酸基等とエチレン-ビニルアルコール共重合体の水酸基等が個々に、あるいは、相互に脱水縮合反応を起こし、架橋構造、あるいは、三次元状に網目構造の樹脂硬化膜を形成し得るものであると推定されるものである。更に、上記の水酸基、更には、シランカップリング剤の他方の反応性基等が、酸化ケイ素膜を構成する金属、あるいは酸化ケイ素膜表面上の活性な基と何らかの作用により、例えば、脱水縮合反応等の反応を起こして、酸化ケイ素膜表面上に共有結合等で修飾され、更に、水酸基自体の酸化ケイ素膜表面に吸着や水素結合等により強固な結合した樹脂硬化膜を形成するものと推定される。

【0057】〔3〕基材

次に、本発明のガスバリアフィルム1を構成する基材2について説明する。

【0058】本発明のガスバリアフィルム1における基材2は、上述したバリア性を有する酸化ケイ素膜3を保持することができるフィルムであれば特に限定されるものではなく、いかなるフィルムをも用いることができる。

【0059】具体的には、エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン（PO）樹脂、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂（APO）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン2,6-ナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド系（PA）樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド（PI）樹脂、ポリエーテルイミド（PEI）樹脂、ポリサルホン（PS）樹脂、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、ポリビニルブチラート（PVB）樹脂、ポリアリレート（PAR）樹脂、エチレン-四フッ化エチレン共重合体（ETFE）、三フッ化塩化エチレン（PFA）、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニル（PVF）、パーフルオロエチレン-パーフロロプロピレン-パーフロロビニルエーテル共重合体（EPA）等のフッ素系樹脂、等を用いることができる。

【0060】また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、前記アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を

用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の1または2種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

【0061】前記に挙げた樹脂等を用いた本発明の基材2は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【0062】本発明の基材2は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により熔融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

【0063】また、本発明の基材においては、酸化ケイ素膜を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。

【0064】さらに、本発明の基材の表面には、酸化ケイ素膜との密着性の向上を目的としてアンカーコートコーティングを行うこともできる。この場合に用いるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルタタレート等を、1または2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコートコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、0.1～5 g/m<sup>2</sup>（乾燥状態）程度が好ましい。

【0065】上述してきた構成を有するガスバリアフィルム1は、優れたガスバリア性を発揮することができる。

【0066】次に、上述してきた本発明のガスバリアフィルム1を用いた積層材について説明する。

【0067】図2は、本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材20の一例を示す概略断面図である。図2に示すように、本発明の積層材は、前記図1に示すガスバリアフィルム1における樹脂硬化膜4の表面（基材2と反対側の面）にヒートシール層5と印刷絵柄層6とが積

層された構造となっている。

【0068】本発明の積層材20において、樹脂硬化膜4の表面に積層する層はヒートシール層を少なくとも含むものであればよく、当該積層材の目的や用途により任意に選択することが可能である。

【0069】まず、ヒートシール層5について説明する。

【0070】本発明の積層材20を構成するヒートシール層5としては、熱によって熔融し相互に融着し得るものであればよく、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリエチレン若しくはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、その他等の樹脂の1種ないしそれ以上からなる樹脂を使用することができる。

【0071】また、上記のような樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、例えば、インフレーション法、Tダイ法、その他等の方法で製膜化してなる樹脂のフィルムないしシート、あるいは、上記のような樹脂の1種ないしそれ以上をビヒクルの主成分として含む樹脂組成物によるコーティング膜等の状態で使用することができる。その膜厚としては、5～100 μm位、好ましくは、10～50 μm位が望ましい。

【0072】ところで、本発明においては、上記のようなヒートシール層を形成する樹脂の中でも、特に、線状（直鎖状）低密度ポリエチレンを使用することが好ましいものである。上記の線状低密度ポリエチレンは、粘着性を有することから破断の伝搬が少なく耐衝撃性を向上させるという利点があるものであり、また、内層は常時内容物に接触していることから、耐環境ストレスクラッキング性の劣化を防止するためにも有効なものである。

【0073】また、本発明においては、線状低密度ポリエチレンに、他の樹脂をブレンドすることもでき、例えば、エチレン-ブテン共重合体等をブレンドすることにより、若干、耐熱性に劣り高温環境下ではシール安定性が劣化する傾向があるものの、引き裂き性が向上し、易開封性に寄与するという利点がある。更に、本発明において、上記のようなヒートシール性樹脂としての線状低密度ポリエチレンとしては、具体的には、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン-α・オレフィン共重合体を使用することができる。具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社

製の商品名「エボリユー」、米国、エクソン・ケミカル (EXXON CHEMICAL) 社製の商品名「エクザクト (EXACT)」、米国、ダウ・ケミカル (DOW CHEMICAL) 社製の商品名「アフィニティ (AFFINITY)」、商品名「エンゲージ (ENGAGE)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することができる。本発明において、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用する場合には、袋体を製造するときに、低温ヒートシール性が可能であるという利点を有するものである。

【0074】次に、本発明の積層材20を構成する印刷絵柄層6について説明する。なお、当該印刷絵柄層6は、本発明の積層材必須の構成要件ではなく、任意に設けることが可能な層である。

【0075】このような印刷絵柄層6としては、例えば、上記のコーティング硬化膜の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他等のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他等の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他等からなる所望の印刷絵柄を形成することにより構成することができる。上記において、各種のインキ組成物は、例えば、インキ組成物を構成するビヒクルとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化型ポリ(メタ)アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルオキシエチルセルロース等の繊維素系樹脂、塩化ゴム、環化ゴム等のゴム系樹脂、石油系樹脂、ロジン、カゼイン等の天然樹脂、アマニ油、大豆油等の油脂類、その他等の樹脂の1種ないし2種以上の混合物を使用することができる。而して、本発明において、上記のようなビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、染料・顔料等の着色剤の1種ないし2種以上を加え、更に、必要ならば、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤等で充分に混練してなる各種の形態か

らなるインキ組成物を使用することができる。

【0076】本発明にかかる積層材を包装容器として用いる場合には、通常、包装用容器は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用容器を構成する積層材には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して使用し、これらを前述の本発明にかかる積層材を構成する材料の他に、更に、任意に加えて積層して所望の積層材を構成することができる。

【0077】具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 $\mu\text{m}$ から300 $\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0078】本発明のガスバリアフィルム、印刷絵柄層、ヒートシール層、更に、その他の材料等を使用して、本発明の積層材を製造する方法としては、例えば、ラミネート用接着剤によるラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネーション法、あるいは、溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層を介して積層する押し出しラミネーション法等で行うことができる。上記において、ラミネート用接着剤としては、例えば、1液、あるいは、2液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリ



エステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他等の溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のラミネート用接着剤を使用することができる。而して、上記のラミネート用接着剤のコーティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他等の方法で塗布することができる。そのコーティング量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) 位、より好ましくは、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) 位が望ましい。なお、本発明においては、上記のラミネート用接着剤には、例えば、シランカップリング剤等の接着促進剤を任意に添加することができる。次にまた、上記において、溶融押し出し接着性樹脂としては、前述のヒートシール層を形成するヒートシール性樹脂を同様に使用することができる。而して、本発明において、溶融押し出し接着性樹脂としては、特に、低密度ポリエチレン、特に、線状低密度ポリエチレン、酸変性ポリエチレンを使用することが好ましいものである。上記の溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層の膜厚としては、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$  位、より好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$  位が望ましい。なお、本発明において、上記の積層を行う際に、より強固な接着強度を得る必要がある場合には、必要ならば、例えば、アンカーコート剤等の接着改良剤等をコートすることもできる。上記のアンカーコート剤としては、具体的には、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤、その他等の水性あるいは油性等の各種のアンカーコート剤を使用することができる。而して、本発明においては、上記のアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥して、アンカーコート剤層を形成することができる。上記において、アンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) 位が望ましい。

【0079】上述してきた本発明の積層体は、ガスバリア性に優れ、包装材料等として好適に用いることができる。

【0080】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

(1) 酸化ケイ素膜の形成

基材としてロール状2軸延伸ポリエステルフィルム(ユニチカ製、PET、厚さ $12 \mu\text{m}$ 、幅 $700 \text{ mm}$ 、長さ $5000 \text{ m}$ )を準備し、これを図3に示す巻取り機構を備えたプラズマ化学気相蒸着装置101のチャンバー10

2内に装着した。次に化学気相蒸着装置101のチャンバー内102内を油回転ポンプおよび油拡散ポンプ103により、到達真空度 $3.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ )まで減圧した。

【0081】また、原料ガス104としてテトラメトキシシラン(TMOS、信越化学工業(株)、KBM-04)、および酸素ガス(太陽東洋酸素(株)、純度 $99.9999\%$ 以上)、ヘリウムガス(太陽東洋酸素(株)、純度 $99.9999\%$ 以上)を準備した。

【0082】次に、コーティングドラム105近傍に、コーティングドラム105と対向するように電極106を配置し、このコーティングドラム105と電極106との間に周波数 $40 \text{ kHz}$ の高周波電力(投入電力: $3.0 \text{ kW}$ )を印可した。

【0083】そしてチャンバー102内の電極106近傍に設けられたガス導入口107から、TMOSガス $300 \text{ sccm}$ 、酸素ガス $50 \text{ sccm}$ 、ヘリウムガス $1000 \text{ sccm}$ を導入し、真空ポンプ103とチャンバー102との間にあるバルブ108の開閉度を制御することにより、成膜チャンバー内を $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  ( $6.7 \text{ Pa}$ )に保って、基材フィルム上に酸化ケイ素膜を形成した。基材フィルム200の走行速度は、酸化ケイ素膜の膜厚が $100 \text{ nm}$ となるように設定し、実施例1の透明ガスバリアフィルムを得た。

【0084】(2) フッ化水素酸を用いた除去処理  
図4に示すように、酸化ケイ素膜の形成を行ったガスバリアフィルムを原反処理装置400にセットし、 $23^\circ\text{C}$ 、 $0.5\%$ のフッ化水素酸溶液401で5秒間処理し、60秒間水402で洗浄した後、乾燥装置403により乾燥を行った。

【0085】(3) 樹脂硬化膜の形成および印刷  
フッ化水素酸処理された酸化ケイ素膜の表面にグラビア印刷機を使用して、その第1色目にグラビアコート用ロールを設置し、エチレンービニルアルコール共重合体(エチレン含有率 $32 \text{ mol}\%$ )10重量部、テトラエトキシシラン34重量部、水15重量部、イソプロピルアルコール10重量部、3級アミン触媒 $0.17$ 重量部、その他、エポキシシラン $3.4$ 重量部からなる水性樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ $1.1 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態)の樹脂硬化膜を形成し、次いで、 $120^\circ\text{C}$ で2分加熱処理して樹脂硬化膜を硬化することにより、本発明のにかかるガスバリアフィルムを製造した。

【0086】次に上記ガスバリアフィルムの樹脂硬化膜の上に、引き続き上記のグラビア印刷機を用いて、グラビアインキ組成物を使用し、本発明のガスバリアフィルムを使用した多色印刷絵柄層を形成した。

【0087】(4) 貼り合せ(ドライラミネート; DL)

次いで、上記印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレ

ンテレフタレートフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート接着剤を4.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成し、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ70 μmの低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして、本発明の実施例1にかかる積層材を製造した。

#### 【0088】(実施例2)

##### (1) 酸化ケイ素膜の形成

成膜基材をロール状2軸延伸ポリエステルフィルム(ユニチカ製、PET、厚さ12 μm)の代わりに、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(二村化学工業株式会社製、商品名 GH-I、片面コロナ処理品、厚さ20 μm)を用い、基材のコロナ処理面に酸化ケイ素膜を蒸着した以外は実施例1と同様に成膜を行った。

【0089】(2) フッ化水素酸を用いた除去処理  
上記の実施例1と全て同様にして行った。

##### 【0090】(3) 樹脂硬化膜の形成および印刷

前記のフッ化水素酸処理された酸化ケイ素膜の表面にグラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを設置し、エチレンービニルアルコール共重合体(エチレン含有率29モル%)10重量部、テトラエトキシシラン34重量部、水15重量部、イソプロピルアルコール10重量部、3級アミン触媒0.17重量部、その他、エポキシシラン3.4重量部、からなる水性樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ0.9 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態) の樹脂硬化膜を形成し、次いで、100℃で3分加熱処理して前記樹脂硬化膜を硬化することにより、本発明にかかるガスバリアフィルムを製造した。

【0091】次に上記ガスバリアフィルムの樹脂硬化膜の上に、引き続き上記のグラビア印刷機を用いて、グラビアインキ組成物を使用し、本発明のガスバリアフィルムを使用した多色印刷絵柄層を形成した。

##### 【0092】(4) 貼り合せ(ドライラミネート; DL)

次いで、上記印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート接着剤を4.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成し、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ70 μmの無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、本発明の実施例2にかかる積層材を製造した。

#### 【0093】(実施例3)

##### (1) 酸化ケイ素膜の形成

成膜基材をロール状2軸延伸ポリエステルフィルム(ユニチカ製、PET、厚さ12 μm)の代わりに、2軸延伸

ポリプロアミドフィルム(東洋紡株式会社製、商品名 N1102、片面コロナ処理品、厚さ15 μm)を用い、基材のコロナ処理面に酸化ケイ素膜を蒸着した以外は実施例1と同様に成膜を行った。

【0094】(2) フッ化水素酸を用いた除去処理  
上記の実施例1と全て同様にして行った。

##### 【0095】(3) 樹脂硬化膜の形成および印刷

前記のフッ化水素酸処理された酸化ケイ素膜の表面にグラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを設置し、エチレンービニルアルコール共重合体(エチレン含有率32モル%)10重量部、テトラエトキシシラン34重量部、水15重量部、イソプロピルアルコール10重量部、3級アミン触媒0.17重量部、その他、エポキシシラン3.4重量部からなる水性樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ1.2 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態) の樹脂硬化膜を形成し、次いで、120℃で1分加熱処理して樹脂硬化膜を硬化することにより、本発明にかかるガスバリアフィルムを製造した。

【0096】次に上記ガスバリアフィルムの樹脂硬化膜の上に、引き続き上記のグラビア印刷機を用いて、グラビアインキ組成物を使用し、本発明のガスバリアフィルムを使用した多色印刷絵柄層を形成した。

##### 【0097】(4) 貼り合せ(ドライラミネート; DL)

次いで、上記印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート接着剤を4.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成し、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ70 μmの無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、本発明の実施例3にかかる積層材を製造した。

【0098】(実施例4) 上記実施例1の(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤を介して、厚さ70 μmの低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを押し出しラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、溶融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ20 μmにこれを溶融押し出ししながら、厚さ70 μmの低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、実施例1と全く同様にして、本発明の実施例4にかかる積層材を製造した。

【0099】(実施例5) 実施例2(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤を介して、厚さ7

0  $\mu$ m の低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムを押し出しラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、溶融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ20  $\mu$ m にこれを溶融押し出ししながら、厚さ70  $\mu$ m の無延伸ポリプロピレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、実施例2と全く同様にして、本発明の実施例5にかかる積層材を製造した。

【0100】(実施例6) 実施例3の(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリアミドフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤を介して、厚さ70  $\mu$ m の低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリアミドフィルムを押し出しラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、溶融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ20  $\mu$ m

m にこれを溶融押し出ししながら、厚さ70  $\mu$ m の無延伸ポリプロピレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、実施例1と全く同様にして、本発明の実施例6にかかる積層材を製造した。

【0101】(比較例1～6) 実施例1～6において、いずれも酸化ケイ素膜蒸着後のフッ化水素酸処理を行わないものを比較例とした。

(評価方法) ガス透過率測定は、以下の条件により行った。評価結果を以下の表1に示す。

【0102】酸素ガス透過率測定：酸素ガス透過率測定装置 (MOCON社製、OX-TRAN 2/20)、測定条件：温度23℃、湿度90%Rh。

【0103】水蒸気透過率測定：水蒸気透過率測定装置 (MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31)、測定条件：37.8℃、100%Rh。

【0104】

【表1】

単位	酸素透過率 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$	水蒸気透過率 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$
実施例1	0.03	0.07
実施例2	0.05	0.05
実施例3	0.08	0.04
実施例4	0.04	0.03
実施例5	0.07	0.04
実施例6	0.08	0.05
比較例1	0.25	0.47
比較例2	0.33	0.53
比較例3	0.67	0.49
比較例4	0.61	0.26
比較例5	0.48	0.48
比較例6	0.43	0.56

上記表1からも明らかのように、本発明の積層材は、ガスバリア性に優れていることが分かった。

【0105】

【発明の効果】以上説明したように、酸化ケイ素膜の表面を除去処理することにより、当該表面に微細な凹凸構造を設け、このような微細な凹凸が形成された酸化ケイ素膜と樹脂硬化膜とを組み合わせることにより、酸化ケイ素膜表面の凹部、つまり従来の酸化ケイ素膜においてはバリア性に乏しい(バリア性に寄与しない)部分を、バリア性を有する樹脂硬化膜で埋めることができ、全体として優れたガスバリア性を有するフィルムを形成することが可能となる。

【0106】また、前記ガスバリア性フィルムを用いて積層材を構成することにより、包装材料等として、好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】図1に示す本発明のガスバリアフィルムを用いた本発明の積層体の一例を示す概略断面図である。

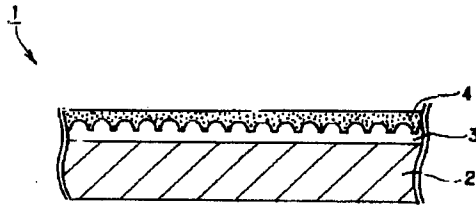
【図3】プラズマCVD装置の一例を示す構成図である。

【図4】原反乾燥装置の一例を示す構成図である。

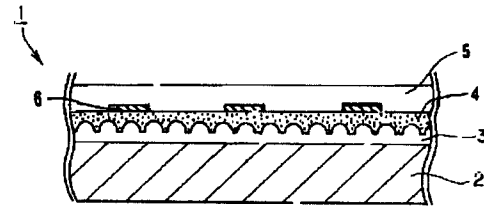
【符号の説明】

- 1…ガスバリアフィルム
- 2…基材
- 3…酸化ケイ素膜
- 4…樹脂硬化膜
- 5…ヒートシール層
- 6…印刷絵柄層

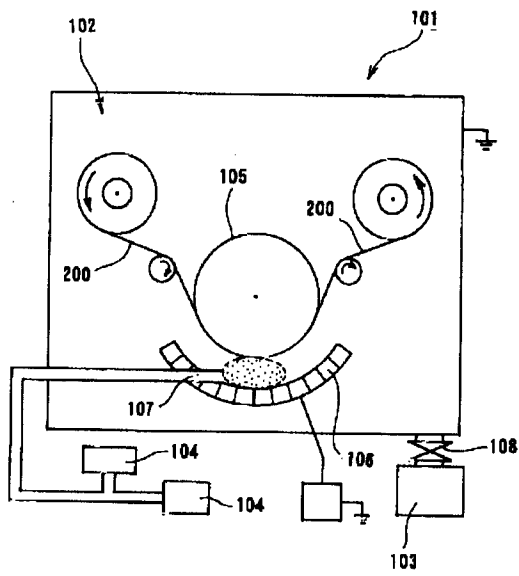
【図1】



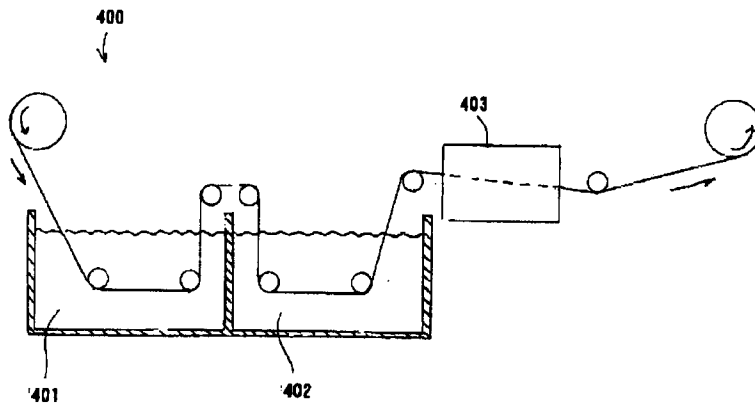
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20B AA20D AH06C AH06E  
AH06H AH08C AH08E AH08H  
AK01C AK01E AK41A AK69C  
AK69E AK69K AT00A BA05  
BA06 BA10C BA10E CA02C  
CA02E CA30C CA30E DD07B  
EH46 EH66B EH66D EJ15B  
EJ38A EJ59 EJ61B EJ61D  
GB15 GB41 JB12C JB12E  
JD02 JL12E JM02B JM02D  
4K030 BA44 CA07 CA12 DA08 LA01  
LA11